

TARTU ÜLIKOOL  
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT  
GEOLOOGIA OSAKOND

Indrek Jakobsoo

**FOSFORI FRAKTSIOONEERUMINE KALTSIUMIRIKASTES  
PINNASFILTERMATERJALIDES**

Magistritöö keskkonnatehnoloogia erialal

Juhendaja:

Martin Liira

Tartu, 2013

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	3
1. FOSFOR VEEKOGUDES .....	5
2. TEHISMÄRGALAD.....	6
3. FILTERMATERJALID POTENTSIAALSE VÄETISENA .....	10
4. MATERJALID JA METOODIKA .....	12
4.1 Materjalid.....	12
4.1.1 Väätsa pinnasfiltri põlevkivituhk .....	12
4.1.2 Nõo pinnasfiltri põlevkivituhk .....	12
4.1.3 Sachtofer (Ca-Fe oksiid-graanul) .....	13
4.2 Metoodika .....	14
5. TULEMUSED JA ARUTELU .....	16
5.1 Materjalide esialgne koostis.....	16
5.2 Fosfori fraktsioneerumine.....	17
5.3 Arutelu .....	21
5.3.1 Seotud ning ekstraheerunud fosfor.....	21
5.3.2 Materjali taaskasutamine väetisena .....	23
KOKKUVÕTE .....	26
TÄNUAVALDUSED.....	27
KASUTATUD KIRJANDUS .....	28
SUMMARY .....	32

## SISSEJUHATUS

Fosfori kui maavara varud on maailmas ammendumas, seega muutub fosfaatide kaevandamine, aga ka toorfosfaadi hind üha kallimaks (Valsami-Jones, 2004). Anorgaanilisi fosfaate kaevandatakse fosfori kasutamise eesmärgil nii põllumajanduses kui ka tööstuses rohkem kui 30 erinevas riigis ning kui sajandivahetusel oli fosforväetise kasutamine maailmas ( $P_2O_5$  näol) 35 miljonit tonni aastas, siis hinnanguliselt jätkub hetkel teadaolevalt kaevandatavaid fosforivarusid 60 – 250 aastaks (Valsami-Jones, 2004).

Fosfor on tähtis toitelement kõikide elusorganismide jaoks, kuid paraku on fosfori liigkõrged kontsentratsioonid veekogude eutrofeerumine põhjustajaks, mis on tõsiseks probleemiks ka Eestis (Iital et al., 2010).

Lahustuvaid fosfaate kasutatakse laialdaselt nii olmes, tööstuses kui kõige olulisemalt põllumajanduses ning seetõttu on vaja puhastada nendes sfäärides tekkivat heitvett.

Euroopa Liidu nõuete kohaselt (Euroopa Liidu Vee Raamdirektiiv, 2000/60/EC) muutuvad reoveekäitlust reguleerivad normid aina karmimaks, mis eeldab efektiivsemate tehnoloogiate laialdasemat kasutuselevõttu. Tehismärgalad ning pinnasfiltersüsteemid on sobivad ka väikeasulate ning tööstusliku reovee puhastamiseks, mida eelpool nimetatud Euroopa Liidu normid üha rohkem reguleerivad.

Tehismärgalasüsteemide üheks kriitiliselt probleemiks on ebapiisav fosfori sidumine (Vymazal et al., 1998; Brix et al., 2001), kuid viimasel aastakümnel on leitud mitmeid filtermaterjale, mis on võimelised fosforit pinnasfiltrites efektiivselt sidustama, näiteks raua töötlemisel tekkinud räbu (Gruneberg ja Gern, 2001; Drizo et al., 2002; Arias et al., 2003; Hylander et al., 2006; Barca et al. 2013), spetsiaalselt toodetud kergmaterjal Filtralite P (Zhu et al., 1997; Adam et al., 2006; Vohla, 2008), titaani töötlemisel tekkiv kõrvalprodukt Sachtofer (Uusitalo et al., 2012) ning põlevkivituhk (Vohla et al., 2005; Kaasik et al., 2008; Vohla, 2008; Liira, 2012). Kui filtermaterjalid tehismärgala pinnasfiltrites küllastuvad, siis on võimalik neid fosforiga rikastunud materjale (taas-)kasutada kui sekundaarset fosforväetist (Hylander ja Siman, 2001; Dobbie et al., 2005; Hylander et al., 2006; Gustafsson et al., 2008; Kõiv et al., 2012). Selleiste toitainetega rikastunud materjalide kasutusefektiivsus sõltub, esiteks, toimeaine kontsentratsioonist ja, teiseks, toimeainete vormist, mis määrab selle, kui kergesti on toitained taimede poolt omastatavad.

Käesolev lõputöö käsitleb fosfori spetsifikatsiooni ja fraktsioneerumist kaltsiumirikkas põlevkivituhasettes ja titaani tootmisjäätmest Soomes valmistatavas Ca-Fe rikkas filtermaterjalis Sachtofer, mis on hea fosforisidumisvõimega potentsiaalsed materjalid tehismärgalade pinnasfiltritesse. Töö eesmärgiks oli selgitada, millistesse ühenditesse on fosfor kaltsiumirikastes filtermaterjalides seotud. Samuti oli eesmärgiks hinnata antud filtermaterjalide võimalikku taaskasutust taimeväetistena.

## 1. FOSFOR VEEKOGUDES

Fosfor on tähtis toitaine ökosüsteemide normaalseks toimimiseks ning taimede kasvuks. Paraku on fosfori kui toitaine kõrge kontsentratsioonist tingitud taimestiku liigkõrge produktsioon, mis tekitab looduslike veekogude eutrofeerumist. Vymazal et al. (1998) väitel võivad juba veidike kõrgendatud ( $>10 \mu\text{g/L}$ ) fosfori kontsentratsioonid eutrofeerumist põhjustada. Nii Balti meres (Rasmussen et al., 2003) kui ka väiksemates veekogudes, nagu jõed ja järved (Brix et al., 2001), on fosfor lämmastiku kõrval üheks peamiseks eutrofeerumise põhjustajaks. Vaid 65% Eesti veekogude seisundit on hinnatud heaks, ülejäänud 35% veekogude seisukorda võib pidada rahuldavaks või kehvaks (Vohla, 2008). Iital et al. (2003) on käsitlenud fosfori kõrget kontsentratsiooni kohalikes jõgedes ja järvedes Eesti veekaitse põhiprobleemina. 2010. aastaks oli küll fosfori koormus avaveelistes veekogudes mõnevõrra vähenenud, kuid siiski on seda defineeritud kui probleemi, mis vajaks edaspidist uurimist ning käsitlemist (Iital et al., 2010).

Põllumajandusliku tegevuse kõrval on fosfori veekogudesse sattumise üheks olulisemaks põhjuseks reovee ebapiisav puhastamine. Üle 300 inimekvivalendi suuruse reovee kogumisala puhul kohaldatakse Eesti seadusandluses fosforisisaldusele heitvees piirnorme. Olenevalt kogumisala suurusest on selleks  $0,5 - 2 \text{ mgP/L}$  (RT I, 04.12.2012, 1). Antud määрусega heitveele kehtestatud piirnormid võiksid seega olla piisavad, et veekogude head seisundit vähemalt mõnevõrra tagada. Aga just väikeasulate ning tööstuse reovee piisavalt efektiivne puhastamine on aktuaalne probleem (Iital et al., 2003; Vohla, 2008; Liira, 2012), mis pole Eestis praeguseks head lahendust leidnud.

Euroopa Liidu nõuete kohaselt (Euroopa Liidu Vee Raamdirektiiv, 2000/60/EC) tuleb 2013. aastaks reoveekäitlust rakendada ka asustuse puhul, mille reostuskoormuseks on 50 inimekvivalenti (edaspidi IE). See tähendab sisuliselt ka tööstuse ning väikeasulate reovee puhastamist. Antud meetmed peaksid Eesti veekogude ökoloogilist seisundit 2015. aastaks märgatavalt parandama (Riigikontroll, 2007). Tehismärgalatehnoloogia võib olla viisiks, kuidas seda probleemi väiksemate reoveekoguste puhul lahendada, kuna tehismärgaladel on klassikalise aktiivmuda reoveepuhasti ees mitmeid eeliseid (Vymazal et al., 1998; Noorvee et al., 2007; Park ja Polprasert, 2008), mis on kokkuvõtvalt just sobivad erineva tööstusliku reovee ning väiksemahulise olmereovee puhastamiseks.

## 2. TEHISMÄRGALAD

Tehismärgalad on reovee puhastamiseks tehnikult loodud märgalatüübid, mis imiteerivad looduslikes märgalades esinevaid bioloogilisi- ning füüsikalisi-keemilisi tingimusi (Vymazal et al., 1998). Vymazal et al. (1998) poolt välja pakutud klassifikatsiooni järgi on üheks tehismärgalade alamliigiks pinnasfiltersüsteemid, mis on pinnasisese vooluga (kas vertikaalse- või horisontaalse läbivooluga) tehismärgalatüübid, mille juurde võivad kuuluda ka põhja juurduvad taimed.

Tehismärgalad sobivad reovee puhastamiseks väiksemate asulate, maapiirkondades asuvate majapidamiste ning tööstusettevõtete puhul, mis võimaldab reovee puhastamist madalamate hoolduskulude ning energiatarbega kui klassikalisel aktiivmuda tehnoloogial põhinevad reoveepuhastid. Kuna pinnasfiltersüsteemid taluvad üsna hästi hüdraulilisi- ning reostuskoormuse kõikumisi, on nende kasutamine sobilik ka selliste objektide puhul, milles esineb suuri reovee vooluhulga kõikumisi (Noorvee et al., 2007). Samuti on tehismärgalasüsteeme sobiv kasutada kõiksugu piirkondades, kus reovee immutamine pole lubatud ning samas puudub ka ühiskanalisatsiooni kasutamise võimalus (Vohla, 2008; Liira, 2012). Optimaalne tehismärgalade suurus jääb vahemikku 50 – 500 IE, kuid on võimalik dimensioneerida tehismärgalasid ka reostuskoormusega kuni 2000 IE (Vohla, 2008).

Reeglina on tehismärgalad reoainete suhtes kõrge puhastusefektiivsusega, kuid fosfori (P) eemaldamist on kirjanduses käsitletud mõnevõrra problemaatilisena (Vymazal et al., 1998; Brix et al., 2001). Fosfori eemaldamise efektiivsus on otseselt seotud filtermaterjali füüsikalisi-keemiliste ning hüdroloogiliste omadustega, kuna fosfor ärastatakse enamasti kas sorptsiooni või sadestamise teel (Gruneberg ja Gern, 2001; Hylander et al., 2006; Vohla, 2008; Liira, 2012). Sorptsioon ning sadestamine materjalis on lõplikud protsessid, seega on kindlasti tähtis ka filtermaterjali eluiga ehk fosfori lõplik sidumismaht, kuna võib juhtuda, et see saavutab oma küllastustaseme liiga kiiresti (Arias et al., 2001; Vohla, 2008).

Rohkem kui üks kümnend on otsitud filtermaterjali, mis oleks kauakestev ning ärastaks fosforit reoveest piisavalt efektiivselt. Tehismärgalade ning pinnasfiltrite puhul soovitatakse sageli kasutada kohalikke looduslikke materjale, kuid selliste materjalide puuduseks on sageli ummistusoht, kuna need sisaldavad tihti setteid ning savi (Vohla, 2008). Fosfori ärastamine sadestamise teel eeldab esmalt just Ca-, Fe- ning Al-mineraalide olemasolu (Arias et al., 2001; Vohla, 2008; Liira, 2012).

Viimastel aastatel on uurimused üle maailma leidnud, et teatud tüüpi aluseline filtermaterjal vastab eespool nimetatud kriteeriumidele. Näiteks on kasutatud raua töötlemisel tekkinud räbu (Gruneberg ja Gern, 2001; Drizo et al., 2002; Arias et al., 2003; Hylander et al., 2006; Barca et al. 2013), spetsiaalselt toodetud kergmaterjali Filtralite P (Zhu et al., 1997; Adam et al., 2006; Vohla, 2008), titaani töötlemisel tekkivat kõrvalprodukti Sachtoferi (Uusitalo et al., 2012) aga ka põlevkivituhka (Vohla et al., 2005; Kaasik et al., 2008; Vohla, 2008; Liira, 2012).

Põlevkivituhka on võimaliku filtermaterjalina uuritud erinevates katsetes (Veskimäe et al., 1997; Vohla et al., 2005; Kaasik et al., 2008, Liira et al., 2009; Kõiv et al., 2010) ning antud katsed on näidanud head fosfori sidumisvõimet (kuni 99,9%) ning kõrget fosfori sidumismahtu (kuni 65 mgP/g). Hüdratiseerunud põlevkivituhha puhul on fosfori märkimisväärselt kõrge eemadusefektiivsuse tagajaks materjali head füüsikalise-keemilised omadused: kõrge Ca, Al- ning Fe-sisaldus, poorsus ning kõrge pH (Vohla, 2008; Liira, 2012). Põlevkivituhha keskmine keemiline ja mineraloogiline koostis on välja toodud tabelis 1.

**Tabel 1.** Hüdratiseerunud põlevkivituhha keemiline- ja mineraloogiline koostis (massiprotsentides). LOI = kuumutuskadu (*ingl. k. loss on ignition*). Tabel reprodutseeritud Kõiv et al. (2010) järgi.

Keemiline koostis		Mineraloogiline koostis	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	25,96	Kvarts	9,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,25	Ortoklass	6,9
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3,56	Savimineralid	3,1
<b>MgO</b>	3,42	Ca/Mg-silikaadid	16,6
<b>CaO</b>	29,22	Periklass	2,1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,11	Meliliit	5,3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,97	Kaltsiit/vateriit	28
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,36	Portlandiit	6,8
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,13	Etringiit	15,2
<b>MnO</b>	0,04	Hüdrokalumiit	4,1
<b>LOI</b>	27,98	Kips	2,3
<b>Kogu C</b>	2,22		
<b>Kogu S</b>	1,63		

Fosfori adsorbeerimine ning sadestamine pinnasfiltris on üsna keerukad nähtused, kuna nad saavad toimuda üheaegselt. Filtermaterjal saab fosfaatiooni nii adsorbeerida ja/või soodustada selle väljasadenemist, varustades lahust metalliioonidega, mis võivad fosforiga

regeerides anda vähelahustuvaid fosfaate. Reeglina toimub kõrgema pH (>8,3) juures fosfori väljasadenemine Ca-ühenditena, kuid antud väärtusest madalamatel pH-väärtustel toimub fosfori ärastamine eelkõige adsorptsiooni teel (Del Bubba et al., 2003). Fosfori adsorptsioon hüdratiseerunud põlevkivituhas toimub eelkõige kaltsiidi, alumosilikaadi ning savi mineraalide pinnale (Kaasik et al., 2008).

Lisaks soodustab fosfori väljasadenemist üldine kaltsiumioonide olemasolu, millest tähtsaimad on sellised mineraalid nagu etringiit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ja portlandiit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ) (Kaasik et al., 2008). Eelpool nimetatud mineraalide osaline või täielik lahustumine toobki hiljem kaasa Ca-fosfaadi ja ka Ca-karbonaadi vormide väljasadenemise, mida Kaasik et al. (2008) katse puhul kinnitati röntgendifraktsiomeetrilise (XRD) ja elektronmikroskoobi (SEM) uuringutega. Antud tulemusteni jõudis ka Liira (2012), kelle analüüs näitas, et pärast eksperimenti olid etringiidi osakesed kadunud ning asendunud või ülekasvanud kaltsiidi ning Ca-fosfaadi sademetega. Sellest järeldub, et fosfori eemaldamisefektiivsus on otseselt seotud Ca-ioonidega, mis lahustuvad kaltsiumirikast põlevkivituhast. Fosfor sadeneb lahusest esialgu välja amorfse ja vähemstabiilse Ca-fosfaadina, mis kristalliseerub lõpuks ümber stabiilseks hüdroksüülapatiidiks ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ). Ümberkristalliseerumine võib toimuda üle ebastabiilsete vahefaaside, nt.  $\beta$ -Ca-fosfaat; di-Ca-fosfaat; tri-Ca-fosfaat (Kaasik et al., 2008; Vohla, 2008; Liira et al., 2009).

Varasemad uuringud (Shilton et al., 2005; Adam et al., 2007) on näidanud, et fosfori eemaldamine reoveest võib olla pidurdatud mitmete konkureerivate ionide ja/või inhibiitorite (nt  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  -ioonide), aga ka orgaaniliste ühendite (nt humiinhapped) juuresolekul. Liira (2012) leidis aga, et fosfori sidumiseefektiivsus ei ole põlevkivituha puhul konkureerivate ionide poolt pärsitud, kuid sõltub paljuski fosfori sissevoolu kontsentratsioonist. Madalamatel sisendkontsentratsioonidel (<0,5 mgP/L) on Ca-fosfaatse ühendi sadenemine asendatud vähemaktiivsema adsorptsiooniga. Kaasik et al. (2008) leidis, et alates fosfori kontsentratsioonist 20 mg/L muutus sorptsiooni toimumine drastiliselt ning selliste fosfori sisendkontsentratsioonide juures saame fosfori ärastuse juures rääkida vaid sadenemisest. Tüüpiline olmereovesi sisaldab Ca- ning P-ioone kontsentratsioonides, mis on üleküllastunud Ca-fosfaadi kristallisatsioonikeskmete tekkimise suhtes (Liira et al., 2009). Seega võib öelda, et väljasadenemine on hüdratiseerunud põlevkivituha puhul peamine viis, mille läbi fosforit ärastatakse.



Veel üheks tööstuslike jääkide taaskasutamise näiteks on Soomes titaani töötlemisel tekkinud kõrvalprodukt Sachtofer (Ca-Fe oksiidide graanulid). Tegemist on suhteliselt uue ning väheuuritud materjaliga, mida on põhjalikumalt käsitletud vaid Uusitalo et al. (2012). Antud graanulid on laborikatsetes näidatud fosfori kõrget ärastusefektiivsust (kuni 85%) ning head fosfori sidumisvõimet (kuni 15 mgP/g). Sachtoferi keemiline koostis on põlevkivituha omast erinev, sisaldades märkimisväärselt rohkem metalle (peamiselt Fe-d). Kuna Sachtoferi toodetakse Soomes, on selle kui materjali üheks kohaliku kasutamise suureks eeliseks asjaolu, et selle fosfori potentsiaalne ärastusefektiivsus on kõrgem kui enamikul looduslikel Soome pinnasfiltermaterjalidel (Uusitalo et al., 2012). Sahtoferi materjali keskmine keemiline ja mineraloogiline koostis on välja toodud tabelis 2.

**Tabel 2.** Sachtoferi keemiline- ja mineraloogiline koostis (massiprotsentides). LOI = kuumutuskadu (*ingl. k. loss on ignition*). Tabel reprodutseeritud Uusitalo et al. (2012) järgi.

Keemiline koostis		Mineraloogiline koostis	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,505	Kips	91,3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,99	Kaltsiit	2,3
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,95	Magnetiit	1,8
<b>MgO</b>	1,85	Maghemiit	3,1
<b>CaO</b>	26,81	Anhüdriit	0,7
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,84		
<b>SO<sub>3</sub></b>	31,68		
<b>TiO<sub>2</sub></b>	4,40		
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,017		
<b>MnO</b>	0,56		
<b>LOI</b>	17,59		

### **3. FILTERMATERJALID POTENTSIAALSE VÄETISENA**

Eelpool kirjeldatud aktiivfiltratsiooni tulemuseks on lahustunud fosfaatide sidumine või sadestamine madala lahustumisvõimega mineraalsetesse ühenditesse (Liira, 2012). Kasutatud pinnasfiltermaterjali hilisem taaskasutamine võib kõne alla tulla potentsiaalse väetisena, kuna materjalid sisaldavad fosforit, mis on taimedele tähtsaks toitaineks.

Fosfor on mittetaastuv maavara ning olgugi et selle varude jätkuvuse hinnangud varieeruvad suurtes piirides, muutub fosfori kaevandamine järjest kallimaks. Lisaks veekaitsele võib fosfori ärastamine ning hilisem taaskasutamine olla üheks alternatiiviks, et leevendada ammenduvate fosforivarudega seotud probleeme (Valsami-Jones, 2001; Valsami-Jones, 2004). Arvestades mineraalväetistesse, loomatoitudesse ning kodukeemiasse aastaselt paigutatava toorfosfori hulka, võib Euroopa Liidu maade reoveekäitluses ärastatud ning taaskasutatud fosfor sellesse igal aastal panustada kuni 15% (Valsami-Jones, 2004). Selles võib kindlasti oma osa olla ka tehismärgaladel ning pinnasfiltermaterjalidel.

Varasemad uuringud (Hylander et al., 2006; Gustafsson et al., 2008; Kõiv et al., 2012) on näidanud, et filtermaterjali fosfori sidumisvõime ammendumisel tekkinud fosforist kui toitaineist küllastunud filtermaterjali on hiljem võimalik kasutada põllumajanduslikel eesmärkidel, näiteks fosforväetise kandjana või mullaomaduste parandajana.

Hedley et al (1982) ning Tiessen ja Moir (1993) klassifitseerivad alumiiniumi ja rauaga seotud fosfori taimedele kergesti omastatavaks. Sõltuvalt sellest, kas ühendid on rohkem amorfsed või kristallilised, võib nende kättesaadavus mullas taimede jaoks siiski erineda. Reeglina on amorfsed ühendid taimedele kergemini omastatavad kui kristallilised. Kaltsiumiga seotud fosfor on taimedele raskesti omastatav, kuid ka Ca-fosfaadid on oma lahustuvuse ning taimedele kättesaadavuse poolest erinevad. Seega võivad Ca-fosfaadid teatud tingimustel (nt happelised mullad) olla taimedele omastatavad (Hylander ja Siman, 2001; Valsami-Jones, 2004). Kehtib ka üldine reegel, et mulla pH tõusuga paraneb Al- ja Fe-ga seotud fosfaatide lahustuvus, kuid halveneb Ca-ga seotud fosfaatide lahustuvus (Jianbo et al., 2011).

Kõiv et al. (2012) uurimus leidis, et arvatavasti ei ole pinnasfiltrina kasutatud ning fosforiga küllastunud põlevkivituhk põllumajanduslikel eesmärkidel piisavalt efektiivsed, kuid neid võiks kasutada pinnaste pikaajalise kvaliteedi tõstmiseks. Antud uurimuse põhjal andis põlevkivituha kasutamine väetisena parimaid tulemusi, kui seda oli segatud

turvasega. Samuti on oluline, et mullas asuvate mikroorganismide ning taimejuurte poolt eritatavad orgaanilised happed on võimelised lahustama sellised vähelahustuvaid fosforiühendeid nagu Ca-fosfaat või hüdroksüülapatiit. Leiti ka, et taimedele kättesaadava fosfori hulk kasvas tänu mikroorganismide tööle katse lõpuks kaks korda. Seega on pinnasfiltrites kasutatud põlevkivituhka võimalik kasutada aeglase toimega väetisena. Näidetena võiks siinkohal välja tuua karjamaad, metsanduse ning energiavõsa kasvatamise.

## **4. MATERJALID JA METOODIKA**

### **4.1 Materjalid**

#### **4.1.1 Väätsa pinnasfiltri põlevkivituhk**

Materjal pärineb Väätsa prügila juurde rajatud välikatsest (Kõiv et al., 2010; Liira, 2012), mille puhul oli tegemist horisontaalse läbivooluga pinnasfiltriga. Pinnasfiltris kasutatud põlevkivituhk on pärit Balti soojuselektrijaama tuhaplatoolt nr. 2 ning esindab hüdratiseerunud ning osaliselt karboniseerunud platoosette pealmist kihti, millelt eemaldati eelnevalt ülemised 20 cm tuhaplatoost. Pinnasfiltri jaoks materjal purustati ning selekteeriti sõelumise teel osakesed diameetriga 5 – 20 mm. Antud materjali keskmine keemiline- ning mineraloogiline koostis enne välikatset on välja toodud tabelis 1. äesoleva uurimuse tarbeks oli materjal purustatud, osakeste diameeter >1 mm.

Välikatse kestis 2006. aasta septembrist kuni 2007. aasta septembrini ehk kokku ühe aasta. Horisontaalfiltri ruumalaks oli  $1,24 \text{ m}^3$  ( $D = 1,2 \text{ m}$ ,  $h = 1,5 \text{ m}$ ). Keskmine läbivool filtrist oli 60 L/d ning reostuskoormus fosfori puhul varieerus piirides 2,5 – 5,2 mg/L. Filtrit koormati perioodiliselt iga 2 tunni järelt ehk 12 korda päevas, reovee hulga ühel koormamisel ~5 liitrit. Kõiv et al. (2010) uurimusest selgub, et antud materjali puhul tõusis fosfori keemiline sisaldus 490 mg/kg-lt 657 mg/kg-ni ehk antud filtermaterjali fosfori sidumisvõime katseperioodi jooksul oli 167 mg/kg.

#### **4.1.2 Nõo pinnasfiltri põlevkivituhk**

Materjal pärineb Nõo reoveepuhasti juurde rajatud Tartu Ülikooli geograafia osakonna välikatsest, mille puhul oli tegemist horisontaalse pinnasfiltriga. Pinnasfiltris kasutatud põlevkivituhk on pärit Balti soojuselektrijaama tuhaplatoolt nr. 2. Antud katse puhul ei mõõdetud eelnevalt materjali keemilist- ning mineraloogilist koostist, kuid võib eeldada, et see on sarnane käesoleva töö esimesele uuritavale materjalile (Väätsa pinnasfiltri põlevkivituhk), mille andmed on välja toodud tabelis 1. Käesoleva uurimuse tarbeks materjali ei purustatud, vaid see säilitati samal kujul, mil see pinnasfiltrist eemaldati, osakeste diameeter 6 – 20 mm.

Antud välikatse kestis 2011. aasta novembrist 2012. aasta novembrini ehk kokku ühe aasta. Horisontaalfiltri ruumalaks oli  $0,53 \text{ m}^3$  ( $L = 0,6 \text{ m}$ ,  $P = 1,5 \text{ m}$ ,  $K = 0,6 \text{ m}$ ). Tegemist oli

Nõo reoveepuhastis mehhaanilise eelpuhastuse läbinud reoveega, mis pärines lähedalasuvast asulast, sigalast ning meiereist. Keskmise läbivool filtrist oli 300 L/d, kuid reostuskoormus fosfori puhul varieerus suurtes piirides (0 – 10 mgP/L), mis oli tingitud reovee suurest heterogeensusest.

#### **4.1.3 Sachtofer (Ca-Fe oksiid-graanul)**

Ca- ning Fe-oksiidide graanulid ehk Sachtofer on tahke tööstuslik materjal, mis pärineb Sachtleben Pigments OÜ-st (asukohaga Pori linn, Soome) ning on valmistatud titaanoksiidi tootmise kõrvalprodukti ning vaba lubja segust (Sachtofer PR). Antud materjali mineraloogiline- ning keemiline koostis enne laborikatset on välja toodud tabelis 2. Graanuli tihedus on 1,5 kg/dm<sup>3</sup> ja pH 8 – 10. Osakeste suuruseks 1 – 10 mm (>90%) ning < 1 mm (<10%) (Uusitalo et al., 2012).

Materjal pärineb Eesti Maaülikooli Metsandus ning Maaehitusinstituudi ja Tartu Ülikooli geoloogia osakonna ühisest laborikatsest. Läbivooluline kolinnikatse oli valmistatud PVC-torust diameetriga 10,4 cm. Kolonni paigutati 3 kg materjali, mis esialgselt täitis kolonni 31 cm ulatuses. Kolonnis kasutati kunstlikku P-lahust, mida valmistati lahustades KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> soola kraanivees. Fosfori kontsentratsioonid varieerusid antud katses piirides 0,5 – 1,5 mgP/L.

## 4.2 Metoodika

Pinnasfiltrites kasutatud materjalide keemiline koostis määrati enne ja pärast eksperimenti, milleks kuivatati proove 105 °C juures 24 tundi. Keemiline koostis määrati, kasutades selleks röntgenfluorestsents (XRF) meetodit, milleks kasutati röntgenfluorestsents-analüsaatorit Rigaku Primus II.

Pinnasest kui tahkest materjalist fosfori järjestikkuse fraktsioneerimise metoodika on välja töötatud Hedley et al. (1982) poolt. Antud metoodikat on vastavalt modifitseerinud ning täpsustanud Tiessen ja Moir (1993) ning pinnasfiltrite ja räbu kui filtermaterjali fosforisisalduse fraktsioneerimiseks on seda eelnevalt kasutanud Drizo et al. (2002), Headley et al. (2003) ja Barca et al. (2013). Metoodika põhineb lahuste pH tõstmisel või alandamisel, mis peaks igas etapis eraldama erinevas vormis ja erinevatel substraatidele seotud fosfori eraldama.

Kuna materjalid pärinesid pinnasfiltrite erinevatest osadest, viidi katsed iga materjali puhul läbi kolme paralleelina. Igast proovist mõõdeti 500 milliliitristesse kolbidesse kolme esimese etapi puhul 50 g materjali ning neljanda etapi puhul 10 g materjali. Esimeses kolmes fraktsioneerimise etapis kasutati 100 ml lahust, mis tähendab, et vedeliku-tahkise suhe oli 2 L/kg (EN 12457-1:2002) ning neljandas etapis kasutati 30 ml 32% soolhappe lahust ehk vedelik-tahkise suhe oli 3 L/kg.

Viidi läbi neli järjestikkust fraktsioneerimise etappi. Iga etapp kestis 21 h, mille jooksul olid proovid asetatud toatemperatuuril (22 °C) loksutile, kiirusel 125 pööret minutis (p/min). Pärast igat fraktsioneerimist tsentrifuugiti proove 10 minutit kiirusel 5000 p/min. Pärast tsentrifuugimist filtreeriti lahus läbi paberfiltri (0,45 µm) ning jäeti edasiseks analüüsimiseks alles 10 ml proovi. Tsentrifugimisel topsikute põhja jäänud tahke aine loputati järgneva lahusega kolbidesse tagasi ning tädeti vastavalt kuni 100 milliliitri (3 esimest etappi) või 30 milliliitri (viimane etapp) täitumiseni. Enne neljandat etappi kuivatati materjale 105 °C juures 24 tundi ning kaaluti seejärel igast paraleelist viimase fraktsioneerimise etapi tarbeks 10 g materjali.

Fraktsioneerimise etapid:

- 1) 100 ml destilleeritud vett;
- 2) 100 ml 0,5 M NaHCO<sub>3</sub> lahust;
- 3) 100 ml 0,1 M NaOH lahust;
- 4) 30 ml 32% HCl-i lahust.

Destilleeritud veega eraldunud fosforit loetakse vees lahustuvaks ning taimedele kergesti kättesaadavaks. Bikarbonaadi ja hüdroksiidi poolt ekstraheeritud fosfor esindab Fe ning Al-iga seotud fosforit. 32% HCl-i lahusega eraldunud fosfor esindab Ca-ga seotud fosforit.

Fosforisisaldust (mgP/L) mõõdeti kokku 36-st proovist, kasutades selleks ammoonium-molübdaadi lahusel põhinevat fotospektromeetrilist meetodit (fotospektromeetriga Nicolett Evolution 300), lainepikkuse 890 nm juures (EN ISO 6878:2004).

Igas fraktsioneerimise etapis saadud lahuste fosforisisaldus (mgP/L) arvutati ümber fosfori hulga, mis materjalidest eraldus (mgP/g), kasutates selleks valemit 1.

$$P_i = \frac{C_i * V}{M} = [mgP/g] \quad (1)$$

Valemis 1 märgitud tähised:

$P_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) = etapis  $i$  ekstraheerunud fosfori hulk [mgP/g];

$C_i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) = etapis  $i$  saadud lahus(te) fosforisisaldus [mgP/L];

$V$  = fraktsioneerimisel kasutatud lahuse ruumala [L];

$M$  = kasutatud materjali mass [g].

## 5. TULEMUSED JA ARUTELU

### 5.1 Materjalide esialgne koostis

Kolme kasutatud materjali keemiline koostis enne fraktsioneerimise eksperimenti on näidatud tabelis 3.

Väätsa ning Nõo pinnasfiltrites kasutatud põlevkivituha keemiline koostis oli sarnane. Mõlemas on domineeriv Ca, vastavalt 43,27% ning 42,19% (tabel 3). Si ning Fe sisaldus on Väätsa põlevkivituha puhul vastavalt 15,06% ja 5,50% ning Nõo puhul vastavalt 15,59% ja 5,61%. Alumiiniumisisaldus Väätsa ja Nõo põlevkivituhas oli vastavalt 4,06% ning 4,34%. Fosforisisaldus oli suurem Nõo põlevkivituhas (0,29%). Väätsa põlevkivituha koostises oli 0,10% fosforit.

Sachtoferi koostis (tabel 3) erines põlevkivituhkadest enim selle poolest, et kõige kõrgema sisaldusega oli Fe (41,21%), samas kui Ca-sisaldus Sachtoferis oli 14,35%. Võrreldes põlevkivituhkadega oli Sachtoferis tunduvalt rohkem titaani (10,92%) ning tunduvalt vähem räni (1,82%). Alumiiniumi esines Sachtoferis kolmest materjalist kõige vähem (1,78%). Fosforisisaldus oli Sachtoferis kolmest filtermaterjalist kõige suurem (0,58%).

**Tabel 3.** Filtermaterjalide keemiline koostis enne fraktsioneerimise eksperimenti. LOI (*ingl. k. loss on ignition*) tähistab kuumutuskadu 950 °C juures.

Materjal	Väätsa	Nõo	Sachtofer
<i>Element</i>	<i>massiprotsent</i>		
<b>Ca</b>	43,27	42,19	14,35
<b>Si</b>	15,06	15,59	1,82
<b>Fe</b>	5,50	5,61	41,21
<b>Al</b>	4,06	4,34	1,78
<b>Mg</b>	2,87	2,97	2,33
<b>S</b>	1,66	1,44	0,50
<b>K</b>	2,78	1,43	0,04
<b>Ti</b>	0,48	0,48	10,92
<b>P</b>	0,10	0,29	0,58
<b>Mn</b>	0,11	0,11	1,96
<b>LOI</b>	23,36	25,15	21,15



## 5.2 Fosfori fraktsioneerumine

Tabelis 4 on näidatud erinevates fraktsioneerimise etappides ekstraheerunud fosfor. Destilleeritud veega eraldunud fosfori osakaal on võrreldes teiste etappidega märkimisväärselt väike. Fosfori kontsentratsioonid Väätsa, Nõo ning Sachtoferi puhul olid destilleeritud veega keskmiselt vastavalt 0,08 mgP/L, 0,17 mgP/L ning 0,48 mgP/L. Lahuste kontsentratsioonid annavad fosforisisalduseks filtermaterjali massiühiku kohta keskmiselt  $1,57 \cdot 10^{-5}$  mgP/g;  $3,39 \cdot 10^{-5}$  mgP/g ning  $9,74 \cdot 10^{-5}$  mgP/g vastavalt Väätsa, Nõo ning Sachtoferi materjali puhul. Fraktsioneerunud fosfori osakaal kogu fosfori sisaldusest selles fraktsioneerimise etapis on Väätsa, Nõo ning Sachtoferi materjali puhul vastavalt  $1,57 \cdot 10^{-3}\%$ ;  $1,16 \cdot 10^{-3}\%$  ning  $1,69 \cdot 10^{-3}\%$ . Destilleeritud veega materjalidest eraldunud fosfor on näidatud joonisel 1 ning vastavad osakaalud tabelis 5.

0,5 M bikarbonaadi ( $\text{NaHCO}_3$ ) lahusega eraldus massilt kõige vähem fosforit Väätsa tuhasta, keskmiselt 0,006 mgP/g, mille osakaal on aga materjali algsest fosforisisaldusest võrreldes teiste materjalidega suurem, moodustades 0,64%. Nõo põlevkivituhast eraldus bikarbonaadi lahusega keskmiselt 0,011 mgP/g, mis moodustab algsest fosforisisaldusest 0,37%. Selles fraktsioneerimise etapis eraldus massilt kõige enam fosforit Sachtoferi materjalist, keskmiselt 0,013 mgP/g, mille osakaal on võrreldes teiste materjalidega algsest fosforisisaldusest väiksem, moodustades 0,24%. Bikarbonaadi lahusega materjalidest eraldunud fosfor on näidatud joonisel 2 ning osakaalud tabelis 5.

0,1 M NaOH lahusega eraldus massilt kõige vähem fosforit Väätsa põlevkivituhast (keskmiselt 0,003 mgP/g tuha kohta), sealjuures oli eraldunud fosfori hulk väiksem eelnevas etapis eraldunud fosfori hulgast. Materjali algsest fosforisisaldusest moodustas see 0,23%. Nõo materjali puhul ekstraheeriti NaOH lahusega keskmiselt 0,008 mgP/g tuha kohta, mis oli samuti vähem eelmises etapis eraldunud fosforist. Nõo materjali algsest fosforisisaldusest moodustas see 0,28%. Sachtoferi puhul ekstraheeriti NaOH lahusega keskmiselt 0,027 mgP/g materjali kohta, mis on ligikaudu poole rohkem eelnevas fraktsioneerimise etapis eraldunud fosforist, moodustades materjali algsest fosforisisaldusest 0,46%. NaOH lahusega materjalidest eraldunud fosfor on näidatud joonisel 2 ning osakaalud tabelis 5.

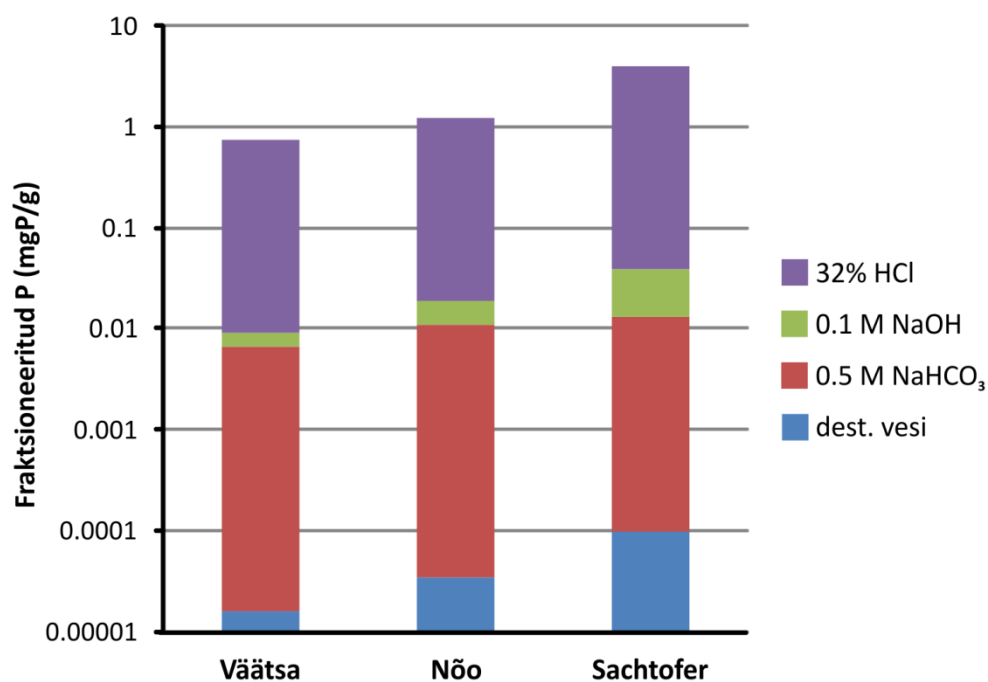
Viimases fraktsioneerimise etapis ehk 32% HCl-i lahusega ekstraheerunud fosfori hulk oli võrreldes eelnevate etappidega märkimisväärselt suurem, mis näitab, et HCl-i poolt

ekstraheeritud fosfor moodustab kokku ekstraheeritud fosforist Väätsa, Nõo ning Sachtoferi puhul kolme paraleeli keskväärtusena vastavalt 98,8%, 98,5% ning 99,0%.

Sealjuures kehtib eelnevatest etappidest väljakujunenud muster, et massilt kõige vähem eraldus fosforit Väätsa põlevkivituhast (keskmiselt 0,707 mgP/g), mis moodustas materjali algsest fosforisisaldusest 69,36%. Eraldunud fosfori massilt järgnes sellele järgnes Nõo tuhk (keskmiselt 1,245 mgP/g). Nõo tuha puhul eraldus selles etapis materjali algsest fosforisisalduselt protsentuaalselt kõige vähem fosforit (42,32%). Massilt kõige enam ekstraheeriti fosforit Sachtoferi materjalist (keskmiselt 3,963 mgP/g), mis moodustas materjali algsest fosforisisaldusest 68,35%. Soolhappe lahusega materjalidest ekstraheerunud fosfori hulk on välja toodud joonisel 2 ning osakaalud tabelis 5.

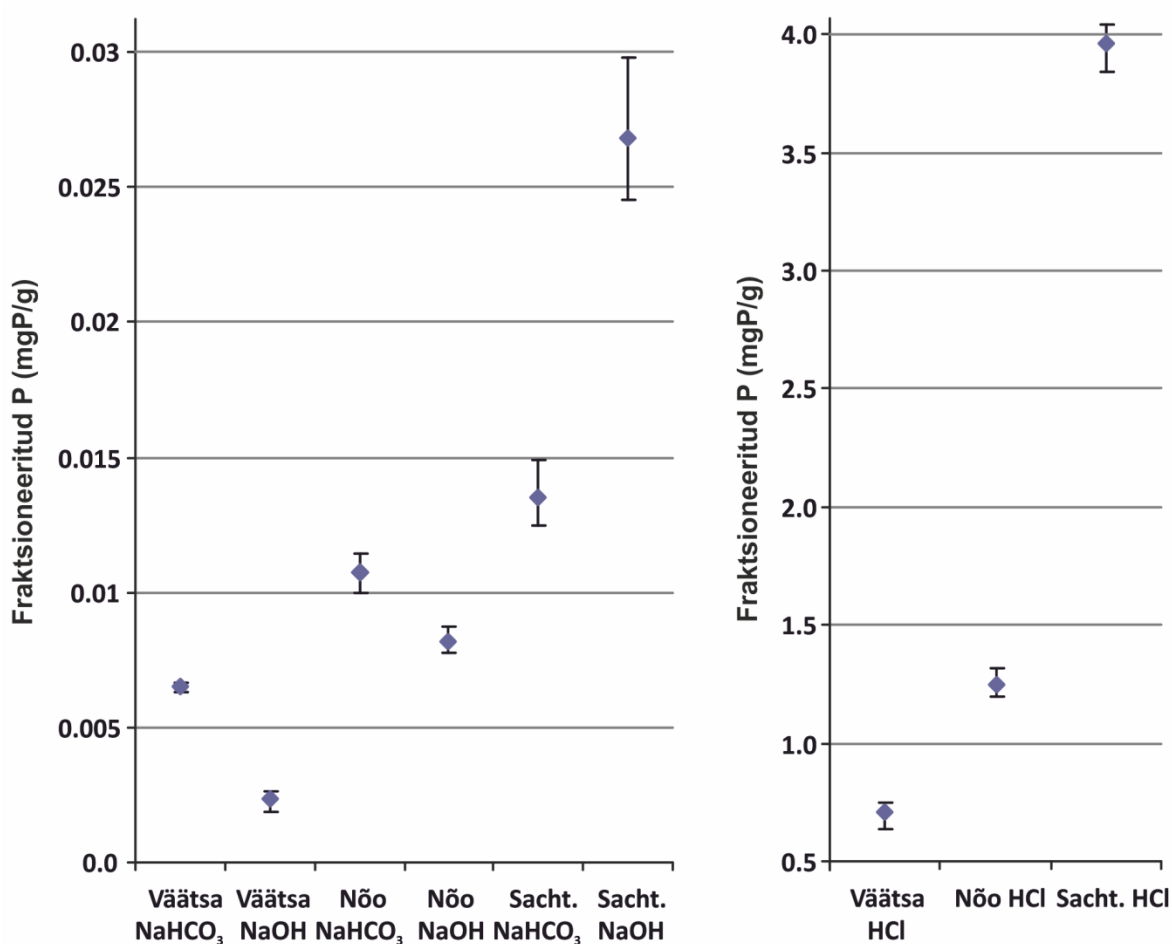
**Tabel 4.** Erinevates fraktsioneerimise etappides ekstraheerunud fosfor (mgP/g).

<b>Lahus</b>	<b>dest. vesi</b>	<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	<b>NaOH</b>	<b>HCl</b>	<b>Kokku</b>
<i>Materjal</i>	<i>ekstraheeritud P (mgP/g)</i>				
<b>Väätsa I</b>	0,000016	0,006	0,003	0,749	0,758
<b>Väätsa II</b>	0,000018	0,006	0,002	0,633	0,641
<b>Väätsa III</b>	0,000013	0,007	0,003	0,738	0,747
<b>Nõo I</b>	0,000036	0,011	0,008	1,195	1,213
<b>Nõo II</b>	0,000032	0,011	0,009	1,222	1,242
<b>Nõo III</b>	0,000034	0,010	0,008	1,317	1,335
<b>Sacht. I</b>	0,000113	0,015	0,030	4,041	4,086
<b>Sacht. II</b>	0,000084	0,013	0,026	4,006	4,045
<b>Sacht. III</b>	0,000096	0,012	0,025	3,843	3,880



**Joonis 1.** Erinevates fraktsioneerimise etappides materjalides keskmiselt ekstraheerunud fosfor logaritmilises skaalas.

Algne fosforisisaldus enne fraktsioneerimisi (mgP/g) on näidatud tabelis 5. Algse fosforisisalduse järgi on arvutatud ka fosfori ekstraheerimiseefektiivsus, mis oli kõige kõrgem Väätša põlevkivituhal (keskväärtus 70,22%), järgnes Sachtofer (keskväärtus 69,04%) ning kõige madalam fosfori ekstraheerimiseefektiivsus oli Nõo materjalil (keskväärtus 42,97%). Tabel 5 kajastab samuti, millise osakaalu moodustab NaHCO<sub>3</sub>, NaOH ning HCl lahuste poolt ekstraheeritud fosfori hulk algsest fosforisisaldusest.



**Joonis 2.** 0,5 M NaHCO<sub>3</sub>; 0,1 M NaOH ja 32% HCl lahustega fraktsioneeritud fosfor. Tulemused esitatud kolme proovi aritmeetilise keskmisena ning lisatud minimaalsed/maksimaalsed väärtused.

**Tabel 5.** Algne fosforisisaldus ning kokku ekstraheeritud fosfor (mgP/g), ekstraheerimise efektiivsus (%) ning erinevate ekstraheerimise etappide jooksul eraldunud fosfori osakaal (%) kogu algsest fosforist.

Materjal	Algne fosforisisaldus	Kokku ekstraheeritud	Efektiivsus	dest. vesi	NaHCO <sub>3</sub>	NaOH	HCl
		mgP/g			ekstraheeritud P (%) kogu algsest fosforist		
Väätza I		0,758	74,40 %	0,00	0,64	0,25	73,52
Väätza II	1,019	0,641	62,94 %	0,00	0,62	0,18	62,14
Väätza III		0,747	73,32 %	0,00	0,65	0,26	72,41
Nõo I		1,213	41,25 %	0,00	0,37	0,26	40,62
Nõo II	2,941	1,242	42,24 %	0,00	0,39	0,30	41,55
Nõo III		1,335	45,41 %	0,00	0,34	0,28	44,79
Sacht. I		4,086	70,46 %	0,00	0,26	0,51	69,69
Sacht. II	5,799	4,045	69,76 %	0,00	0,23	0,45	69,08
Sacht. III		3,880	66,91 %	0,00	0,22	0,42	66,28

## 5.3 Arutelu

### 5.3.1 Seotud ning ekstraheerunud fosfor

Tiessen ja Moiri (1993) uurimuses kasutatud metoodika vastab seotud fosfori uurimisel neljale kriteerumile: on sisult ja rutiinilt lihtne; ekstraheerib edasise analüüsi jaoks piisaval hulgal fosforit; ekstraheerib piisaval hulgal fosforit, mis sisaldab märkimisväärsel hulgal taimedele omastatavat fosforit; ei ekstraheeri märkimisväärsel hulgal fosforit, mis pole taimedele omastatav.

Põlevkivituhk on keemiliselt koostiselt sarnane raua töötlemisel tekkiva räbuga, mida kasutasid oma uurimustes Drizo et al. (2002) ning Barca et al. (2013), seetõttu on antud tulemused mõneti võrreldavad. Räbu taaskasutusvõimalusi väetisena uurinud Hylander ja Siman (2001) leidsid, et ka kaltsiumiga seotud fosfor on taimedele omastatav.

Drizo et al. (2002) uurimuses kasutatud räbu koostises oli massilt 24,3% rauda, 21,7% kaltsiumi 7,9% magneesiumi ning 2,5% alumiiniumi. Kuid teostatud analoogne fraktsioneerimine põlevkivituhaga näitas, et 81,6% fosforist oli seotud kaltsiumiga ning 8,4% raua- ja alumiiniumiga. Barca et al. (2013) uurimuses kasutati samuti räbu, mille keemiline koostis oli sarnane Drizo et al. (2002) töös kirjeldatuga. Barca et al. (2013) fraktsioneerimiskatsest selgus, et pärast 85 nädalat kestnud eksperimenti ekstraheerus kokku 0,54 mgP/g räbu kohta ning >90% sellest oli seotud kaltsiumiga. Seega on käesolevas töös kasutatud materjalidest raua ja alumiiniumiga ning vabalt seotud fosfori osakaal väiksem, kui näitasid Drizo et al. (2002) ja Barca et al. (2013) vastavad eksperimendid räbuga.

Põlevkivituha kõrge pH ning leeliselisus, aga ka räbust märkimisväärselt kõrgem kaltsiumisisaldus ning märkimisväärselt madalam rauasisaldus määrasid viisi, mis ühenditesse fosfor materjalis seoti. Barca et al. (2013) katse puhul stabiliseerus pH väärtusel 9, Drizo et al. (2002) katse puhul jäi pH-väärtus piiridesse 9,5 – 10,5. Põlevkivituha puhul oli pH-väärtus 10,5 – 12 (Liira et al., 2009; Kõiv et al., 2010), mis on seega oluliselt kõrgem, kui see oli räbu puhul. Kuna kõrge pH soodustab  $\text{Ca}_2\text{CO}_3$  lahustumist ning varustab seega lahust  $\text{Ca}^{2+}$  ionidega (Kaasik et al., 2008; Vohla, 2008), on põlevkivituhas kõrgema pH puhul tagatud efektiivne Ca-fosfaatide väljasadestamine.

Olgugi et Sachtoferi keemiline koostis on põlevkivituha omast mõnevõrra erinev, näitasid laborikatsed, et lõviosa fosforist eemaldati reoveest Ca-fosfaadi väljasadenemisena.

Sarnaselt põlevkivituhale on see tingitud külluslikust Ca-ioonide sisaldusest lahuses. Erinevalt aluselisest põlevkivituhast on Sachtofer neutraalse pH-ga (7,4 – 7,8). Kuigi enamasti toimuvad efektiivsed Ca-fosfaadi sadestamismehanismid aluselistes tingimustes, siis Sachtoferi kõrged Ca-ga seotud fosfori osakaalud võivad olla tingitud kiire kipsi ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) lahustumisega materjalist, mille tulemusena lahuses  $\text{Ca}^{2+}$  ionide osakaal kasvab tasemeni, kus ka neutraalsel pH-l toimub Ca-fosfaadi väljasadenemine. Sachtoferi näitel võib väita, et teatud tingimustel saab kaltsiumirikkad materjale kasutada, efektiivsuses kaotamata, ka neutraalsete pH-väärtuste juures. See omakorda tähendab, et puudub vajadus pinnasfiltrist väljuvat aluselist heitvett hiljem neutraliseerida, mis on aluseliste filtermaterjalide puhul osutunud lisaprobleemiks.

Kui algselt sisaldab Sachtofer 13 – 14% rauda (Uusitalo et al, 2012), siis käesoleva töö raames teostatud röntgenfluorestsents-analüüs näitas, et rauasisaldus on pärast reoveega toimunud laborikatset tõusnud 41%-ni. Sealjuures on kaltsiumisisaldus langenud 26%-lt 14%-ni. See tähendab, et Sachtoferi kokkupuutel veega materjalis sisalduv kips lahustub ning kantakse suurel määral lahusest välja. Seda kinnitab ka asjaolu, et algselt 31% väävlit (Uusitalo et al., 2012) sisaldanud Sachtoferis on väävlisisaldus pärast reoveega toimunud laborikatset vähenenud 0,5%-ni.

Fraksioneerimise tulemused näitavad ka seda, et võrreldes hüdratiseerunud põlevkivituhaga algselt Sachtoferi koostises rohkemalt esinev raud ei anna märkimisväärsed erinevusi lõppkokkuvõttes Fe-ga seotud fosfori osas. See kinnitab Uusitalo et al. (2012) uurimistulemusi, et enamus fosforist seotakse Sachtoferis Ca-ühenditena. Sellest järeldub ka, et Sachtoferis protsentuaalselt rohkem esinev raud ei kalluta fosfori ärastamist Fe-ga seotud fosfaatide poole ning ei oma taimedele paremini omastatava fosforiga seoses märkimisväärset tähtsust.

Hedley et al. (1982) ning Tiessen ja Moir (1993) eksperimentide järgi jäi fosfori ekstraheerimiseefektiivsus erinevate materjalide puhul vahemikku 40 – 80%. Ülejäänud osa fosforist jäi alles materjali, mis viitab sellistele fosforiühenditele, mis ei lahustu ka kontsentreeritud soolhappes. Käesoleva töö tulemused näitavad, et see efektiivsus jäi uuritud materjalide puhul vahemikku 42 – 68%, mis ühtib varasemate uurimuste tulemustega.

Seda, et Väätsa põlevkivituha puhul oli fosfori ekstraheerimiseefektiivsus Nõo tuhaga võrreldes märgatavalt kõrgem, saab seletada fraktsioonide suurusega. Kui Väätsa

põlevkivituhk oli eelneva katse jaoks purustatud (osakeste diameeter >1 mm), siis Nõo tuhk (osakeste diameeter 6 – 20 mm) oli purustamata ning säilitati antud katse jaoks võimalikult sarnasel kujul, kuidas see pinnasfiltrist eemaldati. Reeglina on keemilised protsessid seda kiiremad ning efektiivsemad, mida väiksem on osakeste suurus, seega kehtib see reegel ka antud töös kasutatud sarnaste materjalide puhul. Väätsa materjali väiksem keskmine terasuurus tagas võrreldes eelnevalt purustamata Nõo materjaliga kogu fosfori ekstarheerimiseefektiivsuse ligi kaks korda kõrgema väärtuse. Väiksema terasuurusega materjal võib seega väetisena kasutamisel anda efektiivsemat tulemust.

Kolmest materjalist sisaldas algselt kõige enam fosforit Sachtofer (0,58%), järgnes Nõo põlevkivituhk (0,29%) ning Väätsa põlevkivituhk koostises oli 0,10% fosforit. Antud tendents tuli selgelt välja ka kokku ekstraheeritud fosfori hulgast, kus kõige rohkem fosforit eraldus Sachtoferist ning järgnesid vastavalt Nõo ja Väätsa põlevkivituhk.

Käesolev töö kinnitab ka peamist fosfori sidumismehhanismi põlevkivituhas, milleks on väljasadenemine Ca-fosfaatidena (Vohla, 2008; Liira, 2012). Siiski ei võimalda kasutatud meetodika täpsemalt hinnata, milliste Ca-ühenditena on fosfor täpsemalt seotud, vaid annab hoopis informatsiooni nii rasklahustuvatest kui ka pisut paremini lahustuvatest Ca-ühenditest tervikuna. Käesoleva töö kontekstis on HCl-i lahusega ekstraheerunud fosfor klassifitseeritud kui kaltsiumiga seotud fosfor, kuid praktikas kuulub sinna hulka ka magneesiumiga (Mg) seotud fosfor (Headley et al., 2003; Leader et al., 2008). Kuna antud töö eesmärgiks oli fraktsioneerida Fe- ja Al-iga seotud fosfor ning Mg-sisaldused on töös kasutatud materjalide puhul väga madalad, ei oma see antud uurimuse kontekstis märkimisväärset rolli.

### **5.3.2 Materjali taaskasutamine väetisena**

Taimede juured omastavad fosforit pinnasest lahustunud ortofosfaat-ioonidena ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ning  $\text{HPO}_4^{2-}$ ). Reeglina on nende kahe iooni kontsentratsioon looduslikes muldades alati madalam kui oleks taimel vaja jõuliseks kasvuks (Valsami-Jones, 2004). Selle probleemi leevendamiseks kasutatakse põllumajanduses ning taimekasvatuses fosforväetiseid, mis varustavad mulda ortofosfaat ioonidega.

Varasemad uurimused on näidanud kasutatud pinnasfiltermaterjalide nagu raua töötlemisel tekkiv räbu (Dobbie et al., 2005; Hylander et al., 2006; Gustafsson et al., 2008) ning ka

põlevkivituha (Kõiv et al., 2012) sobivust potentsiaalse väetismaterjalina. Fraktsioneerimise tulemused kinnitavad varasemaid (Hylander et al., 2006; Kaasik et al., 2008; Vohla, 2008; Liira, 2012) Ca-rikaste materjalidega teostatud uurimusi, millest selgus, et valdav enamus fosforist on pinnasfiltritesse seotud Ca-ühenditena. Taimedele omastatava fosfori hulk on pigem funktsionaalne mõiste kui mõõdetav kogus, mis kirjeldab teatud kasvuperioodi jooksul taimede poolt omastatud fosfori hulka (Tiessen ja Moir, 1993), seega täpsem taimedele omastatava fosfori hulk ja kulg vajab täiendavaid uuringuid empiiriliste taimekatsetega.

Ca-ga seotud fosfor on taimedele raskesti omastatav (Tiessen ja Moir, 1993; Drizo et al., 2002; Barca, 2013), kuid pinnase mikroorganismide ning taimejuurde poolt toodetavad orgaanilised happed on piisavalt tugevad, et lahustada raskesti lahustuvaid Ca-fosfaadi vorme (Kõiv et al., 2012). Reeglina on Ca-fosfaadi ühendid rohkem kristallilised ning esinevad aluselistes tingimustes. Al- ja Fe-fosfaadid on enamasti amorfsed ning esinevad happelistes tingimustes (Valsami-Jones, 2004). Hylander ja Siman (2001) kohaselt võib Ca-ga väljasadenenud fosfor olla taimedele isegi kergemini omastatav kui Al- ja Fe-le adsorbeerunud fosfor. Ka Valsami-Jones (2004) selgitab, et raskesti lahustuvad fosforiallikad võivad toimida väetistena happelistes muldades, mille näiteks on rauaräbu kasutamine Suurbritannia mägismaa happelistes muldades, kus see andis positiivse efekti. Seega võib öelda, et ka Ca-ga seotud fosfor võib taimedele olla teatud tingimustel omastatav.

Põlevkivituha kui väetise puhul võib selle kasuks rääkida ka taimedele kergesti omastatava kaaliumi sisaldus (Kvanström et al., 2004; Liira, 2012), mida kasutatakse tööstuslikes mineraalväetistes sageli koos fosfori ja/või lämmastikuga (Valsami-Jones, 2004). Kõiv et al. (2012) uurimus näitas, et filtermaterjalina kasutatud põlevkivituhk omab taimeproduktioonile positiivseid tulemusi. Kvanström et al. (2004) on filtermaterjalis sisalduva toitainena välja toonud ka lämmastiku, kuid lisas ka, et selle sisaldus materjalis on liiga väike, et mõjuda efektiivse lämmastikväetisena. Võib öelda, et filtermaterjalis sisalduv lämmastik, fosfor ning kaalium omab teatud koosmõju, mis võib anda väetavaid tulemusi.

Kuna Ca-ga seotud fosfor on taimedele raskesti omastatav, sobib see vaid aeglase toimega väetiseks. Paraku on Valsami-Jones (2004) kohaselt aeglase toimega fosforiallikatel (väetistel) suurem võimalus vee ja erosiooni poolt transporditud saada ning seega



lõppkokkuvõttes taas veekogudesse sattuda. See räägib mõnevõrra vastu pinnasfiltrites kasutatud materjali loodusesse paigutamise suhtes, millest pikema ajaperioodi jooksul võib seotud fosfor jälle vabaneda, veekogudesse sattuda ning seal eutrofeerumist põhjustada.

Siiski tuleb materjalide hindamisel potentsiaalse väetisena võtta arvesse fosfori osakaalu, mis on kerglahustuv (ekstraheerunud dest. veega) või seotud Al- või Fe-ühenditega. Bikarbonaadi ning NaOH lahuste poolt eraldatud fosforit käsitletakse sarnasena laktaatlahustuva fosforiga, mis põhineb samuti taimejuurte poolt toodetud erinevatel orgaanilistel hapetel (Tiessen ja Moir, 1993). Fraktsioneerimise tulemused näitavad, et nii põlevkivituhkade kui ka Sachtoferi puhul on kerglahustuva ning Al- ja Fe-ühenditega seotud fosfori hulk kogu algsest fosforisisaldusest alla ühe massiprotsendi. See näitab praktiliselt, et antud materjalid ei ole sobivad kiiretoimeliste ehk taimedele kergesti omastatavate fosforiühendite allikana. Kõiv et al. (2012) katse puhul oli taimedele kättesaadava ehk laktaatlahustuva fosfori hulgaks 0,025 mgP/g. Kuna Kõiv et al. (2012) potikatses näitas põlevkivituha kui väetise kasutamisel taimede kõrgemat produktsiooni, võib eeldada, et isegi niivõrd madalad taimedele kergesti omastatava fosfori kontsentratsioonid võivad siiski taimekasvuga omada positiivset seost.

Valsami-Jones (2004) nendib, et fosforväetiste üheks probleemiks võib olla neis sisalduvad raskmetallid või radionukliidid. Ka Uusitalo et al. (2012) kohaselt on Sachtoferi koostises erinevaid raskmetalle (Cr, Ni, Pb, Cd, Zn), kuid nende sisaldus materjalis jääb allapoole kontsentratsiooni, mida on lubatud kasutada väetistes ning pinnase omaduste parandajates. On teada, et ka põlevkivituhk sisaldab raskmetalle, kuid nende sisaldus jääb allapoole sisaldust tavalises pinnases, väljaarvatud plii (Pb) ning molübdeeni (Mo) puhul (Kaasik et al., 2008; Kõiv et al., 2012). Seega ei oma raskmetallide küllaltki madalad kontsentratsioonid märkimisväärset negatiivset mõju, kuna kõrgetel pH-väärtustel (>10) jäävad raskmetallid pinnasesse ning pole taimedele kättesaadavad (Kõiv et al., 2012). Sellest tuleneb, et nii põlevkivituhas kui ka Sachtoferis sisaldub küll teatud määral raskmetalle, kuid nende kontsentratsioon materjalides jääb lubatud piiridesse ning ei takista materjalide kasutamist väetisena. Kuna ei ole kindel et materjalides sisalduvad raskmetallid ei muutu mobiilseks oleks kindlam välistada taoliste väetiste kasutamist puu- ning juurviljade puhul, kuna isegi väiksemad raskmetallide sisaldused sissesöödavas toidus võivad inimesele tekitada tervisehädasid (Guerra et al., 2012).

## KOKKUVÕTE

Käesoleva lõputöö eesmärgiks oli selgitada, milliste ühenditega on fosfor kaltsiumirikastes filtermaterjalides seotud ning hinnata seeläbi uuritud filtermaterjalide võimalikku taaskasutust taimeväetistena.

Materjalide esialgse koostise analüüs näitas, et neis kõige enam fosforit oli Sachtoferi materjalis, järgnes Nõo põlevkivituhk ning kõige vähem fosforit sisaldas Väätsa põlevkivituhk. Ekstraheerimisefektiivsus ehk fosfori hulk, mis selle algsest sisaldusest terve katse jooksul eraldadi varieerus piirides 42 – 69% ning sõltus kasutatud materjalide fraktsioonide suurusest.

Vabalt seotud (destilleeritud veega ekstraheerunud) ning bikarbonaadiga ja Na-hüdroksiidiga eraldatud Al- ja Fe-ga seotud fosfori osakaal jäi materjalide algsest fosforisisaldusest 1% lähedale ning varieerus materjalide puhul piirides 0,01 – 0,04 mgP/g materjali kohta. Kuna vabalt seotud ning laktaatlahustuva (Al- ja Fe-ga seotud) fosfori osakaal on väike, siis ei ole kaltsiumirikad ja fosforiga küllastunud filtermaterjalid sobilikud kasutamiseks kiiretoimeliste fosforväetistena.

Fraktsioneerimise tulemused näitasid, et absoluutselt valdav osa (98,5 – 99%) fosforit ekstraheeriti 32% soolhappe lahusega, mis näitab seondumist Ca-ühenditega. Fraktsioneerunud fosfori hulk oli korrelatsioonis algse fosforisisaldusega ning 32% soolhappe lahusega eraldus fosforit kasutatud materjalide puhul 0,707 – 3,963 mgP/g. Seega kinnitas fraktsioneerimine varasemate uurimuste tulemusi, et valdav osa fosforist sadestatakse filtermaterjali poolt Ca-fosfaatidena.

Erinevad varasemad uurimused on näidanud, et ka Ca-ga seotud raskemini lahustuv fosfor võib teatud tingimustel olla taimedele omastatav. Mulla mikroorganismid ning taimejuured eritavad humiinhappeid, mis on võimelised lahustama ka raskemini lahustuvaid Ca-fosfaate. Kuna uuritud materjalides sisaldub väikestes kogustes ka lämmastikku ning kaaliumi, võivad need toitained koos fosforiga väetisena omada positiivset mõju ja seega on need fosforiga küllastunud kaltsiumirikad filtermaterjalid sobivad kasutamiseks aeglase väetiste või mullaomaduste parandajatena.

## **TÄNUAVALDUSED**

Täna Tartu Ülikooli geoloogia oskonna vaneminseneri Jaan Aruvälja materjalide keemilise koostise analüüside teostamise eest. Samuti Päärn Paistet abi eest fosforisisalduse määramisel fotospektomeetriga, ning prof. Kalle Kirsimäed konstruktiivse abi eest käsikirja ettevalmistamisel.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- Adam, K., Sovik A.K., Krogstad, T. (2006). Sorption of phosphorous to Filtralite-P (TM) - The effect of different scales. *Water Research*, 40, 1143–1154.
- Adam, K., Krogstad, T., Vrale, L., Sovik, A., Jenssen, P. (2007). Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P (TM) - Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater. *Ecological Engineering* 29(2), 200–208.
- Arias, C., Del Bubba, M., Brix, H. (2001). Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Research*, 35(5), 1159–1168.
- Arias, C, Brix, H, & Johansen, N. ( 2003). Phosphorus Removal From Municipal Wastewater In An Experimental Two-Stage Vertical Flow Constructed Wetland System Equipped With A Calcite Filter. *Water Science and Technology*, 48(5), 51–58.
- Barca, C., Troesch, S., Meyer, D., Drissen, P., Andrès, Y., Chazarenc, F. (2013). Steel slag filters to upgrade phosphorus removal in constructed wetlands: two years of field experiments. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 549–556.
- Brix, H., Arias, C. A., del Bubba, M. (2001). Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 44, 47–54.
- Del Bubba, M., Arias, C.A., Brix, H. (2003). Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Research*, 37, 3390–3400.
- Dobbie, K. E., Heal, K. V., Smith, K. A. (2005). Assessing the performance of phosphorus-saturated ochre as a fertilizer and its environmental acceptability. *Soil Use and Management*, 21, 231–239.
- Drizo, A. A., Comeau, Y. Y., Forget, C. C., Chapuis, R. P. (2002). Phosphorus saturation potential: A parameter for estimating the longevity of constructed wetland systems. *Environmental Science And Technology*, 36(21), 4642–4648.
- Gruneberg, B., Kern, J. (2001). Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science And Technology*, 44(11-12), 69–75.
- Guerra, F., Trevizam, A., Muraoka, T., Marcante, N., Canniatti-Brazaca, S. (2012). Heavy metals in vegetables and potential risk for human health. *Scientia Agricola*, 69(1), 54–60.
- Gustafsson, J.P, Renman, A, Renman, G., Poll, K. (2008). Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment. *Water Research*, 42, 189–197.

- Hedley, M. J., Stewart, J. B., Chauhan, B. S. (1982). Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Science Society Of America Journal*, 46(5), 970–976.
- Headley, T. R., Huett, D. O., Davison, L. L. (2003). Seasonal variation in phosphorus removal processes within reed beds - mass balance investigations. *Water Science & Technology*, 48(5), 59–66.
- Hylander, L., Siman, G. (2001). Plant availability of phosphorus sorbed to potential wastewater treatment materials. *Biology And Fertility Of Soils*, 34(1), 42–48.
- Hylander, L.D., Kietlinska, A., Renman, G., Siman, G. (2006). Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production. *Bioresource Technology* 97, 914–921.
- Iital, A., Loigu, E., Vagstad, N. (2003). Nutrient losses and N & P balances in small agricultural watersheds in Estonia. *Nordic Hydrology*, 34(5), 531–542.
- Iital, A., Loigu, E., Pihlak, M., Leisk, Ü. (2010). Recent trends in nutrient concentrations in Estonian rivers as a response to large-scale changes in land-use intensity and life-styles. *Journal Of Environmental Monitoring*, 12(1), 178–188.
- Jianbo, S., Lixing, Y., Junling, Z., Haigang, L., Zhaohai, B., Xinping, C., Weifeng, Z., Fusuo, Z. (2011). Phosphorus Dynamics: From Soil to Plant. *Plant Physiology*, 156(3), pp. 997–1005.
- Kaasik, A., Vohla, C., Mõtlep, R., Mander, Ü., Kirsimäe, K. (2008). Hydrated calcareous oil-shale ash as potential filter media for phosphorus removal in constructed wetlands. *Water Research*, 42, 1315–1323.
- Kõiv, M., Liira, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., Kirsimäe, K. (2010). Phosphorus removal using Ca-rich hydrated oil shale ash as filter material – the effect of different phosphorus loadings and wastewater compositions. *Water Research*, 44, 5232–5239.
- Kõiv, M., Ostonen, I., Vohla, C., Mõtlep, R., Liira, M., Lõhmus, K., Kirsimäe, K., Mander, M. (2012). Reuse potential of phosphorus- rich filter materials from subsurface flow wastewater treatment filters for forest soil amendment. *Hydrobiologia*, 692, 145–156.
- Kvarnström, M.E., Morel, C.A.L., Krogstad, T. (2004). Plant-availability of phosphorus in filter substrates derived from small-scale wastewater treatment systems. *Ecological Engineerings*, 22, 1–15.
- Leader, J.W., Dunne, E.J., Reddy, K.R. (2008). Phosphorus sorbing materials: sorption dynamics and physicochemical characteristics. *Journal of Environmental Quality* 37, 174–181.

- Liira, M., Kõiv, M., Mander, Ü., Mõtlep, R., Vohla, C., Kirsimäe, K. (2009). Active filtration of phosphorus on Ca-rich hydrated oil shale ash: does longer retention time improve the process? *Environmental Science and Technology*, 43, 3809–3814.
- Liira, M. (2012). Active filtration of phosphorus in Ca-rich hydrated oil shale ash: precipitation mechanisms and recovery. Doktoritöö, Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut.
- Noorvee, A., Mander, Ü., Karabelnik, K., Põldvere, E., Maddison, M. (2007). Kombineeritud pinnasfiltersüsteemide ja tehismärgalapuhastite rajamise juhend. Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut Geograafia osakond, Tartu, 2007.
- Park, W.H., Polprasert, C. (2008). Roles of oyster in an integrated constructed wetland system designed for P removal. *Ecological Engineering*, 34, 50–56.
- Rasmussen, B., Gustafsson B.G, Stockenberg A, Ærtebjerg G. (2003). Nutrient loads, advection and turnover at the entrance to the Baltic Sea. *Journal Of Marine Systems*, 39, 43–56.
- Shilton, A., Pratt, S., Drizo, A., Mahmood, B., Banker, S., Billings, L., Glenney, S., Luo, D. (2005). 'Active' filters for upgrading phosphorus removal from pond systems. *Water Science And Technology*, 51(12), 111–116.
- Taylor, J.C. (1991). Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2–9.
- Tiessen, H., Moir, J. O. (1993). Characterization of available P by sequential extraction. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1993.
- Uusitalo, R., Ekholm, P., Lehtoranta, J., Klimeski, A., Konstari, O., Lehtonen, R., Turtola, E. (2012). Ca-Fe oxide granules as potential phosphate barrier material for critical source areas: a laboratory study of P retention and release. *Agricultural and Food Science*, 21, 224–236.
- Valsami-Jones, E. (2001). Mineralogical controls on phosphate recovery from wastewaters. *Mineralogical Magazine*, 65, 611–620.
- Valsami-Jones, E. (2004). Phosphorus in environmental technologies: Principles and applications. IWA Publ., London.
- Veskimäe, H., Kuusik, R., Veiderma, M. (1997). Phosphorus removal from solutions by carbonaceous wastes. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 46, 21–30.
- Vohla, C., Põldvere, E., Noorvee, A., Kuusemets, V., Mander, Ü. (2005). Alternative filter media for phosphorus removal in a horizontal subsurface flow constructed wetland.

Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 40, 1251–1264.

Vohla, C. (2008). Phosphorous removal by various filter materials in subsurface flow constructed wetlands. Doktoritöö, Tartu Ülikooli Ökoloogia ja Maateaduste Instituut.

Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Green, M.B., Haberl R. (Eds.) (1998). Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands.

Zhu, T., Jenssen, P., Maehlum, T., Krogstad, T. (1997). Phosphorus Sorption and Chemical Characteristics of Lightweight Aggregates (LWA) potential Filter Media in Treatment Wetlands. Water Science And Technology, 35(5), 103–108.

### **Seadusandlikud aktid ja standardid:**

EN 12457-1:2002. (2002). Euroopa Liidu Standardid. Characterisation of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 1: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg with particle size below 4mm (without or with size reduction) (ingl. k.).

EN ISO 6878:2004. (2004). Euroopa Liidu Standardid. Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method (ingl. k.).

Euroopa Liidu Vee Raamdirektiiv (2000). The Water Framework Directive (Directive 2000/60/EC) of the European Parliament and of the Council.

RT I, 04.12.2012, 1. Reovee puhastamise ning heit- ja sademevee suublasse juhtimise kohta esitatavad nõuded, heit- ja sademevee reostusnäitajate piirmäärad ning nende nõuete täitmise kontrollimise meetmed. Vabariigi Valitsuse 29.11.2012 määrus nr 99. Riigi Teataja, Eesti.

### **Internetiallikad:**

Riigikontroll (2007). Kontrollaruanne. Reoveekäitluse arendamine maapiirkondades Ühtekuuluvusfondi projektide toel.

[<http://www.riigikontroll.ee/DesktopModules/DigiDetail/FileDownloader.aspx?FileId=10271&AuditId=1981>] viimati alla laetud 27.03.2013

Sachtofer PR. *Material safety data sheet* (ingl. k.).

[[http://www.sachtleben.de/fileadmin/safety\\_data\\_sheets/sachtofer\\_pr\\_en.pdf](http://www.sachtleben.de/fileadmin/safety_data_sheets/sachtofer_pr_en.pdf)] viimati alla laetud 02.05.2013

## **SUMMARY**

### **Fraction of Phosphorous from Ca-rich Filter Materials**

**Indrek Jakobsoo**

#### **Summary**

Ca-rich filter materials have shown good phosphorous binding efficiency and capacity. The aim of this paper was to study the phosphorous fractionation for classifying how phosphorous is bounded in different filter materials - hydrated oil shale ash and Sachtofer granules - potentially used in constructed wetland systems for P removal from wastewater. Phosphorous resources are non-renewable and its mining is becoming more expensive. However, phosphorous is an essential nutrient for all living organisms. Therefore it might be possible to re-use these materials as fertilizers. To mitigate the problem, which results from phosphorous mining, re-using P-saturated filter materials might be a good alternative.

The results of the study show that filter materials contained phosphorous before the experiment. Sachtofer had the highest phosphorous content, followed by Nõo and Väätsa oil shale ash respectively. The fractionation efficiency was 42 – 69% and depended directly on the size of the fraction of different filter materials.

The results show that only a small fraction of phosphorous is loosely-bounded or associated with Al or Fe. The majority (~99%) of phosphorous in the used materials is bounded to Ca. These results confirm the conclusions of different past studies, which have shown that phosphorous is mainly precipitated as stable Ca-phosphates.

This means that investigated filter materials are not suitable for usage as common mineral fertilizers readily releasing phosphorous. Several past studies have shown that Ca-bounded phosphorous could also be plant-available on certain conditions. Soil bacteria and roots excrete organic acids, which are capable of dissolving sparingly soluble Ca-phosphates.

In summary, I conclude that that conducted experiments confirm previous results from literature that inspected Ca-rich filter materials cannot be used as efficient fertilizers, but can be suitable for using as slow-release fertilizers or soil amendments. For example, these materials can be used as fertilizers for pasture and forest industries.



**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Indrek Jakobsoo  
(sünnikuupäev: 17.11.1988)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
„Fosfori fraktsioneerumine kaltsiumirikastes pinnasfiltermaterjalides“,

mille juhendajaks on Martin Liira,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **21.05.2013**